

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Claims Description**Formaldehyde-free autocatalytic electroless copper plating**Patent Number: ☐ US4617205

= USP 4617205

Publication
date: 1986-10-14

Inventor(s): DARKEN JEFFREY (GB)

Applicant(s):: OMI INT CORP (US)

Requested
Patent: ☐ JP61183474Application
Number: US19850809979 19851217Priority Number
(s): GB19840032395 19841221; GB19840032400 19841221IPC
Classification:EC
Classification: C23C18/40Equivalents: AU5155485, AU559526, BR8506459, CA1255975, ☐ CH671037, ☐ DE3544932,
☐ ES8701853, ☐ FR2575187, ☐ GB2169924, HK22090, ☐ IT1182104,
JP1602211C, JP2024910B, ☐ NL8503530, ☐ SE460483, SE8506078**Abstract**

Copper may be deposited non-electrolytically from a composition comprising copper ions, a complexor to keep the copper ions in solution, and glyoxylate ions as a reducing agent. The use of formaldehyde is therefore avoided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP**Claims**

What I claim is:

1. In a composition for the electroless deposition of copper comprising in aqueous alkaline medium, a source of copper ions, an effective amount of a complexor to keep the copper ions in solution and a reducing agent; the improvement comprising, as said reducing agent, a source of glyoxylate ions, the amounts of complexor and glyoxylate being sufficient to allow copper deposition from the composition, with the proviso that, the complexor is capable of forming a complex with copper which is stronger than a copper-oxalate complex and when the complexor is tartrate, the molar ratio of tartrate to copper is at least 6:1.
2. A composition as claimed in claim 1, wherein the source of copper is a soluble copper salt that is compatible with the composition.
3. A composition as claimed in claim 1, wherein the source of copper provides a concentration of copper within the range of from 0.5 to 40 g/l (0.0078 to 0.63 molar).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-183474

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月16日

C 23 C 18/40
H 05 K 3/187011-4K
6736-5F

審査請求 有 発明の数 3 (全36頁)

⑮ 発明の名称 ホルムアルデヒド無使用自己触媒的無電解銅めっき

⑯ 特 願 昭60-289106

⑰ 出 願 昭60(1985)12月21日

優先権主張 ⑱ 1984年12月21日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8432395

㉑ 1984年12月21日 ㉒ イギリス(GB) ㉓ 8432400

⑳ 発 明 者 ジェフリー・ダーケン イギリス国サーリー、ウオキング、ウッドハム、ザ・ライ
ディング15㉔ 出 願 人 オーエムアイ・インタ アメリカ合衆国 48089ミシガン州ワーレン、フーバー・
ーナショナル・コーポ ロード 21441
レーション

㉕ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ホルムアルデヒド無使用自己触媒的
無電解銅めっき(2) 銅イオン源が全体として組成物に溶解する
可溶性の銅塩であることを特徴とする特許請求の
範囲第1項記載の組成物。

2. 特許請求の範囲

(1) 無電解銅めっき用組成物において、該組成物が銅イオン源、この銅イオンを溶液中に保持するのに有効な媒で存在する錯化剤であって、銅イオン錯体よりも強力な銅錯体を形成しうるような錯化剤、及びグリオキシル酸イオン源から成る組成物であって、該組成物から銅を析出せしめるのに十分な量の錯化剤とグリオキシル酸塩を含有し、かつこの錯化剤が酒石酸塩である場合には酒石酸塩と銅とのモル比が少なくとも6:1であるような組成物。

(3) 銅イオン源が銅の濃度を 0.5~40g/l
(0.0078 ~ 0.63 モーラー)の範囲内にする特
許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 錯化剤が次の一般式



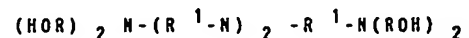
|

ROH

及び

ROH

|



式中、Rは炭素数1~4のアルキル基、R¹
は低級アルキレン基、nは正の整数を示す

(5) 錯化剤がEDTPまたはEDTAである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

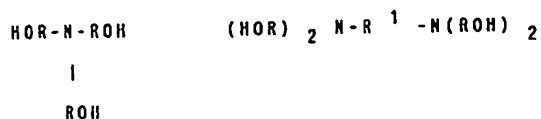
(6) 銅イオンと錯化剤濃度とのモラーレシオが下限を1:0.7とし、上限を錯化剤の溶解限度または他の浴液和性の限度とする範囲とした特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) 水酸基イオンがアルカリのpHを10.5以上に維持するよう存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

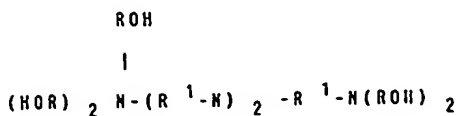
(8) グリオキシル酸イオン(glyoxylate ions)源が、グリオキシル酸それ自体、ジヒドロキシ酢酸(二水酸基酢酸)、ジハロ酢酸(ジハロアセティック・アシッド)、グリオキシル酸の亜硫酸塩付加物、加水分解性エステルまたは、その他の酸誘導体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

つこの錯化剤が酒石酸塩である場合には酒石酸塩と銅とのモル比が少なくとも6:1であるような組成物。

(12) 錯化剤が次の一般式



及び



式中、Rは炭素数1~4のアルキル基、R¹は低級アルキレン基、nは正の整数を示す

(13) 20~85℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第11項記載の方法。

(9) 浴中に0.01~1.5モラーの範囲で利用できるグリオキシル酸が存在することになる量をもって、グリオキシル酸イオン(glyoxylate ions)源が存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(10) 少なくとも一つの安定剤および/またはレートコントローラーを含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(11) 基材または基体に無電解銅めっきを施す方法において、該基材または基体を以下の組成を有する組成物と接触させることを特徴とする無電解銅めっき方法：

組成物の組成：

銅イオン源、この銅イオンを溶液中に保持するのに有効な量で存在する錯化剤であって、銅硫酸塩錯体よりも強力な銅錯体を形成しうような錯化剤、及びグリオキシル酸イオン源から成る組成物であって、該組成物から銅を析出せしめるのに十分な量の錯化剤とグリオキシル酸塩を含有し、か

(14) めっき操作中、組成物を攪拌する特許請求の範囲第11項記載の方法。

(15) 攪拌が空気攪拌である特許請求の範囲第14項記載の方法。

(16) 基材または基体が無電解銅めっき操作の前に活性化の前処理を受けている特許請求の範囲第11項記載の方法。

(17) 活性化処理が、触媒化金属を基材または基体の表面に吸着させる手段からなる特許請求の範囲第16項記載の方法。

(18) 銅または銅イオン源、グリオキシル酸イオン源および水酸基イオン源を組成物に添加して、組成物の成分が消費された無電界銅めっき組成物に再生のための補充を行なう方法。

(19) 一つ、または、それ以上のレートコントローラーおよび／または安定剤が添加される特許請求の範囲第18項記載の方法。

(20) 特許請求の範囲第11項記載の方法により銅めっきされた基材または基体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、ホルムアルデヒドをプライマリな還元剤として使用しておらず、したがって、ホルムアルデヒドが存在しない浴による銅の無電解めっきに関するものである。

(従来の技術と問題点)

ホルムアルデヒドおよび、そのポリマーは、プリント回路基板 (PCBs) ならびにプラスチックなどの非導通表面に銅めっきを施す無電解めっきにおける還元剤として長いこと使用されてきている。しかしながら、最近では、このホルムアルデヒドの使用につき関心が高まっている。すなわち、ホルムアルデヒドは、毒性があり、揮発性で、発癌性物質であるからである。したがって、技術先進国においては、その使用は、厳重に規制され、ますます規制が強化される機運にある。

ホルムアルデヒドは、水酸基イオンと反応して、水系化合物イオンを生成し (ビー、ペラゴウ、ジェイ、バリシエ共著、1976年9月刊行、「表面処理」148, 41~45頁参照)、これが活性化された表面に吸収されて触媒とされるものと確信されている。銅 (II) イオンのような還元性のものが存在する場合、水系化合物イオンは、ホルムアルデヒドの異なる分子をメタノールに還元する。ホルムアルデヒドのこのような自己酸化／自己還元は、いわゆるカニッツァーロ反応としてよく知られているものである。しかし、適当な還元性のスペシイが存在すると、正しく還元される。この方法で銅イオンは、銅メタルに還元される。ホルムアルデヒドを還元剤として使用する銅の無電解めっきが自触媒反応といわれている所以は、水系化合物が生成されるからである。これは、すでに活性化され触媒化された表面に銅めっきを施すとき、単なるフラッシュよりも厚いめっき層が形成できることを意味する。この理由は、表面の触媒サイトがめっき層により不明瞭にされた

とき、還元反応進行時における水系化合物イオンの生成により還元反応の継続が保証されるからである。

ホルムアルデヒドの代替物として、種々のものが提案されている。米国特許第 3607317号明細書には、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ジメチルヒダントインおよびグリオキサール (これらはホルムアルデヒドの先駆物質または誘導体)、ナトリウムおよびカリウムボロヒドライドなどのボロハイドライド、ナトリウム・トリメトキシ・ボロハイドライドなどの置換ボロハイドライド、及びイソプロピルアミン・ボランおよびモルホリンボランなどのボランの使用が開示されている。

次亜燐酸ナトリウムおよび次亜燐酸カリウムなどの次亜燐酸塩もまた酸無電解銅溶液に使用されていることが開示されている。

米国特許第 4171225号明細書にもホルムアルデヒドと、アミノカルボキシル酸、アミノスルホン酸またはアミノ燐酸との錯体である還元剤が開示されている。

ホルムアルデヒド以外のもので、カニッツァーロ反応に耐えるアルデヒドが無電解銅めっきに使用されることが提案されているが、これらは、長鎖ポリマーの生成さらには、樹脂の生成という結果を生ずるアルドール凝縮を受けやすいという不利益を被る。さらに、アルデヒドは、ホルムアルデヒドと同様に揮発性であり、非常に疎水性で、水に溶解しない。

フッシュバヴァナムとシェノールは、著書「仕上げ工業」1977年10月の36～43頁において、「無電解銅」という論文で、ホルムアルデヒドに加え、次亜硝酸塩、亜硝酸塩、次亜硫酸塩、亜硫酸塩、スルフォキシレート、チオ硫酸塩、ヒドラジン、トリアソ酸、アジ化合物、蟻酸塩、酒石酸塩の使用が検討されている。

このようにホルムアルデヒドの代替物として種々提案されているが、いずれも商業的成功を取っていない。米国特許第4279948号の技術は、

めっき浴における有用性が認識されておらず、本発明により、その有用性が実証されたものである。従来の技術もグリオキサル酸（グリオキシリック・アシッド）については、触れていない。電気めっき協会（エレクトロプレート・ソサエティ）の会報46、264(1959)において、ソベストレ（Saubestre）が“第一銅の状態をこえて第二銅ソルトを還元する”還元剤として、酒石酸の各種酸化物（すなわち、グリオキサル酸、蔞酸および蟻酸）に言及している。しかしながら、彼は、これらを還元剤として使用した実験は、成功しなかったと述べている。

前記の著者ソベストレは、彼の実験の組成物の成分について紹介しておらず、銅（II）イオンと酒石酸とのコンプレックスがアルカリに安定であると述べているだけで、組成物が酸またはアルカリのいずれかも明らかにしていない。したがって、ソベストレの実験が何故失敗したかを推測できないが、グリオキサル酸（glyoxalic acid）を

無電解銅めっき組成物に還元剤として次亜硝酸塩を使用することを提唱しながらも、銅には、ホルムアルデヒドが今日のめっき技術における必須の選択であると述べている。

このことは、ホルムアルデヒドの経済性によるものと考えられる。

次亜硝酸塩は、ホルムアルデヒドを用いない還元剤としての代表的なものとなっているが、自触媒反応に大きな不利益を被る。したがって、これらを使用した場合、銅の層をフラッシュめっき程度以上にすることが困難である。

グリオキサル酸（近代化学命名法においては、オキソエタノイック・アシッド、すなわちオキソ酢酸として知られている）は、アルカリ性無電解銅めっき組成物における極めて満足すべき還元剤として機能する。しかしながら、グリオキサル酸それ自体は、かなり長い間にわたって無電解銅

使用する無電解銅めっき組成物の調製については、一切不明であることだけは、事実である。彼が残した功績は、皮肉にも無電解銅めっき組成物に組入れる適当なものとして指摘した還元剤の使用可能性に関する研究を誘めさせる結果に終わっている。

彼が教示したこととは反対に、この発明は、実験を重ねた結果、グリオキサル酸がアルカリ性無電解銅組成物における還元剤として機能することを実証したものである。そして、グリオキサル酸は、アルカリ溶液においては、グリオキシレート・アニオンの形で存在し、溶解した毒性のガスとして存在しないから、ホルムアルデヒドの使用に伴う多くの安全、環境問題をクリアすることができ、さらに、還元剤としてのグリオキサル酸の挙動がホルムアルデヒドのそれと類似しており（ホルムアルデヒドもカニッツァーロ反応を受け、酸化され、蔞酸とグリコール酸に還元される）、水素化物の遊離の結果となり、これによっ

て、グリオキシル酸を自融媒還元剤として使用することを可能とする。

(発明の内容)

この発明の第1の目的によれば、銅の無電解デポジション(めっき)組成物を提供するものであり、該組成物は、銅イオンの源(以下、ソースという)とグリオキシレート・イオンのソースとからなるもので、前記銅イオンのソースは、溶液中に銅イオンを維持する有効量の錯化剤(コンプレクサー)で、これは、銅との錯体(銅-酢酸塩錯体よりも強い)を生成することができるものであり、前記グリオキシレート・イオンのソースは、錯化剤とグリオキシレートの量が組成物からの銅の被着を可能にするに充分なもので、但し、錯化剤が酒石酸であるとき、銅に対する酒石酸のモラー・レシオが少なくとも6:1であるものである。

本明細書では、“グリオキシル酸”と“グリ

オキシレート”の用語は、特に指示しない限り、互換性をもって使用されているものであり、これは、これらスベシーズの本来の性質が組成物のpHに依存するからである。また、同様な配位が他の弱酸および弱塩基に適用される。

銅のソースは、可溶性の銅塩であり、これは、全体としての組成物に匹敵するものである。銅塩化物と銅硫酸塩とが、一般的にいて好ましいものであり、その理由は、入手しやすさにある。また、硝酸塩、他のハロゲン化物、または、アセテートなどの有機塩も場合により好ましい。一般的にいて、浴に用いられる銅の量は、0.5~40 g/l (0.0078 ~ 0.63 モーラー)、好ましくは、2~10 g/l (0.031 ~ 0.16 molar) の範囲であり、代表的な量は、3 g/l (0.047 M) である。

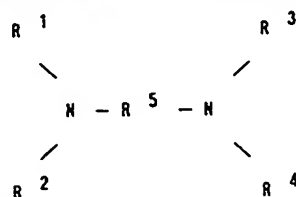
錯化剤(コンプレクサー)は、浴中に安定した水溶性の銅錯体を形成することができるものであり、好ましくは、高いpH値(例えば、pHが

12または、それ以上のもの)で高温度(例えば、沸点温度まで)の条件下で前記錯体が形成できるものがよい。錯化剤の機能は、水溶性組成物から銅酸化物または銅水酸化物あるいは銅酢酸塩などの不溶性銅塩が析出されるのを防止することである。銅酢酸塩の析出を防ぐ意義は、グリオキシル酸が還元剤として作用するとき、それ自体酸化されて酢酸となることにあり、かくして、浴使用時、酢酸塩イオンが形成される傾向となる。

ホルムアルデヒド含有の無電解銅めっき組成物に使用される銅錯体形成物のほとんど多くのは、この発明の組成物に安定した状態で使用できる。銅-水酸基および銅-水結合の形成は、銅(II)酸化物を析出する結果となると考えられていることから、錯体形成物は、溶液中における銅と水または水酸基イオンとの配位結合を抑制するものであると考えられている。したがって、本発明においては、このような理論に拘束されることを好まないが、前記錯体形成物が溶液中におけ

る同イオンの6つの配位結合点のすべて、または、大多数(できれば、最低5つ)を占拠するのが必要とされ、または要望されていると推定される。

錯体形成物は、下記構造式の組成物である：

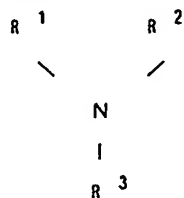


ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のそれぞれは、水素原子、カルボキシル基または一つまたは複数のカルボキシル基および/あるいはヒドロキシル基で置換される低級アルキル基を示し、

R^5 は、一または複数の置換された窒素原子でオブショニックに中断された結合または低級アルキレン(アルケン)鎖(例えば、炭素数1~4または6をもつもの)を示し、窒素原子における置換が置換分 R^1 から R^4 に関し定義されているもの、

条件としては、該組成物は、カルボキシル基またはヒドロキシル基である少なくとも二つの基のトータルを有すること。

あるいは、また、前記錯化剤は、下記構造式をもつものでもよい。



ここで、 R^1 は、水素原子またはカルボキシ低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル基を示し、 R^2 と R^3 のそれぞれは、カルボキシ低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル基を示し、各“低級アルキル”成分は一般的に炭素数1～4または6の炭素原子を有するもの。

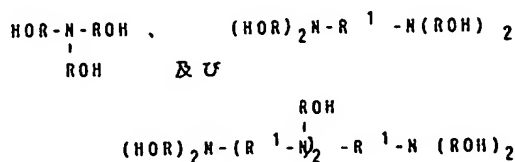
適当な錯化剤のクラスの例は、下記のとおりである。

ミン、例えば、N-2-ヒドロキシエチル・エチレン・ジアミン-N,N',N"-三酢酸；

4. ヒドロキシ・モノー、ジー、トリーまたはテトラカルボキシル酸で、例えば、グルコン酸塩およびグルコヘプトン酸塩などのカルボキシル基以外において炭素数1～6の炭素原子をもつもの。

錯化剤（コンプレクサー）は、トータルな量が有効であることを条件として、単独または混合して使用することができる。

好ましい錯化剤は、下記一般式の一つに相当する：



1. ヒドロキシ低級アルキル低級アルキレン（または低級アルキル）アミン、ジアミン、トリアミンおよび他のポリアミンまたはイミンであって、例えば、テトラ-2-ヒドロキシプロピル・エチレン・ジアミン（EDTP）などのアルキルまたはアルキレン成分（基）が炭素数1～4または6であるもの；

2. 低級アルキル・カルボキシル酸低アルキレン・アミン、ジアミン、トリアミンまたはポリアミンまたはイミンであって、例えば、エチレン・ジアミン・テトラ酢酸（EDTA）およびジエチレン・トリアミン・ペンタ酢酸などの低級アルキルまたは低級アルキレン基が炭素数1～4または6であるもの；

3. 前記クラス1および2の組成物の両性をもつ化合物、すなわち、ヒドロキシアルキルまたはアルキレン・カルボン酸アミン、ジアミン、トリアミン、ポリアミンまたはイ

上記式において、R は、炭素数が2～4であるアルキル基、 R^1 は、低級アルキレン・ラジカル（例えば、炭素数1～5）、n は、正の整数（例えば1～6）である。

これらの錯化剤は、例えば、EDTP、ペンタヒドロキシプロピル・ジエチレン・トリアミン、トリヒドロキシプロピルアミン（トリプロパノールアミン）およびトリヒドロキシプロピル・ヒドロキシエチル・エチレン・ジアミンを含む。EDTPは、満足すべきレートでのめっきを可能にする点で特に好ましい。錯化剤としてEDTAを使用するめっきは、遅いものであるが、品質が極めて良い。実際面において、好ましいものとされるものは、めっきされた製品の用途により定まるものである。

使用可の他の錯化剤は、エトキシル化シクロヘキシルアミン（ポリオキシエチレンシクロヘキシルアミン）を含み、該錯化剤には窒素原子に付着した少なくとも二つのエトキシ基が存在し、全

鼠で25のエトキシ基をこえないエトキシ基と、ベンジルイミン二酢酸が存在するものである：これらの化合物は、米国特許第3645749号明細書に開示されている。

この発明において使用することができる他の錯化剤には、ニトリロ三酢酸、グリコール酸、イミノ二酢酸、ポリイミンおよびエタノールアミンが含まれるが、これらの内のあるものは、付与条件のもとでは、作用しない場合があることを理解されたい。前記したような各種の錯化剤により満足すべき結果が得られるもので、この発明によれば、ロシエル塩によって得られるような酒石酸イオンの無い無電解網めつき組成物を調整することが可能である。

總体的に言えば、好結果が得られる組成物に存在すべきコンプレクサー（錯化剤）の量は、存在する銅の量と、錯化剤それ自身の性質に基づくものである。最も効果的な錯化剤は、キレート化剤（キレター）であることが判明している。

られる。

水酸基イオンは、アルカリpHを約10.5または11以上、好ましくは、12.5~13に維持するため存在することが好ましい。これらイオンは、例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物のような有効なアルカリによって付与される。浴における水酸基イオンの濃度は、水酸化ナトリウムが2~60g/l(0.05~1.5モラー)、好ましくは、5~20g/l(0.125~0.5モラー)、例えば、約10g/l(0.25molar)である。水酸化カリウムも碳酸イオンが作業溶液中に形成され、碳酸カリウムが碳酸ナトリウムよりも可溶性である点で好ましい。

グリオキサル酸イオンの源は、水溶液において、酸を含むアルデヒドは、その水和物、ジヒドロキシ酢酸と平衡を保つものであるが、グリオキシル酸それ自身である。このような現象から、当業者であれば、グリオキシル酸の源（ソース）

ペンタ-、ヘキサ-、およびヘプタデンテート・キレターの最適量は、どちらもモラーベースで計算して組成物における銅濃度の約1.5倍である。錯化剤濃度に対する銅イオンのモラーレシオは、1:0.7~1:3の範囲、または錯化剤の可溶限度まで、または、他の浴との融和性の範囲である。バイ-、トリ-およびテトラデンテート・キレート剤は、通常、銅濃度に対し、より高いモル（モラー）濃度を要求する。

前記したように、酒石酸塩が錯化剤として使用される場合、浴における酒石酸塩の最低レベルは、存在する銅の量による。その最低のモラー（molar）濃度は、少なくとも銅のその6倍でなければならない。銅に対する酒石酸塩のモラー濃度は、少なくとも7:1, 8:1, 9:1または10:1であることが好ましい。酒石酸塩との組成融和性がなくなる限度まで、より高いレシオは、より均一な銅被着が期待できるが、最低の量で得られる被着は、目的如何によっては、充分なものが得

が二者択一的に、または、追加的にジハロ酢酸、例えば、ジクロロ酢酸などであることが理解されるもので、これらは、水性媒体中でグリオキサル酸の水和物に加水分解される。グリオキサル酸のその他のソースは、加水分解できるエステルまたは他の酸誘導体の形である重亜硫酸塩付加物である。重亜硫酸塩付加物は、組成物に添加され、または、組成物に形成される。これは、より高い温度およびめっきレートでの良好な皮膜形成が可能である。重亜硫酸塩付加物は、グリオキサル酸塩ならびに重亜硫酸塩、亜硫酸塩またはメタ重亜硫酸塩のいずれからでも作られる。いずれにせよ、重亜硫酸塩を採用したグリオキサル酸のソースは、浴中にグリオキサル酸が0.01~1.5モラー、好ましくは、0.05~0.5モラー、例えば、約0.1モラーの量で存在する量で使用される。

この発明の必須ではないが、好ましい組成物の一つの組成は、少なくとも一つのレート・コン

トローラーおよび／または安定剤である。これらは、ストロンクな銅(Ⅰ)錯体を形成する化合物であり、かくて、銅(Ⅰ)酸化物の形成が抑制される。このような化合物のコンビネーションは、極めて好ましいことが判明している。すなわち、銅は、自融媒であるから、溶液中に形成されるランダムな銅粒子は、安定されなければ、不確定な状態でめっきされるからである。無電解銅スタビライザーは、銅表面におけるめっきレートをめっき時間が増加するにつれ減少させる。スタビライザーを使用する理由のひとつには、これを使用しない場合、組成物が分解する危険があることと、その存在がめっき浴体へのデポジションを制限する事実による。仮にスタビライザーが存在しなければ、銅粒子または固体不純物などめっきタンクの底に沈むものまで、めっきされてしまう。さらに、溶液が塊状のタンクめっきにより分解するまで、コントロールされない状態でのめっきが継続されるであろう。銅被覆に微粒化および延性向上効果があり、めっき面の外観を向上し、検

査をより仕易くさせるスタビライザーおよび／あるいはレート・コントローラーは、ホルムアルデヒド無電解銅めっき組成物に使用されて有用であるとされたものと概ね同様のものである。

これらは、少なくとも6つに分類される。

1. シアン化物とシアン化物の錯体、例えば、テトラシアノ鉄酸塩(Ⅰ)[二価基陰イオンを含む塩(フェロシアン化物)]；

2. 有機窒素含有化合物、例えば、2,2'-ビピリディルス(bipyridyls)、ヒドロキシビリジンと2,2'-ジ-ビリジアルミン-および米国特許第4301196号の窒素含有化合物；

3. 硫黄が二価である有機硫黄含有化合物、例：2-メルカプトビリジン、アリルチオウレア、2-メルカプトベンゾチアゾールおよび2-

メルカプトチアゾリン；

4. 亜硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、および多硫化物(ポリ亜硫酸)を含む無機チオ化合物、これらの化合物は、おおむね二価の硫黄を含む；

5. 長鎖有機オキシ基ポリマー、例えば、ポリエチレン酸化物およびプロピレン酸化物などのようなアルキレン(アルケン)基ごとに炭素数7までで、少なくとも分子量6000、好ましくは、分子量5,000,000のオーダーであるポリアルキレンオキシド(酸化物)である米国特許3607317号に開示されているもの。

例：ポリエチレンオキシドとプロピレンオキシド。このクラスの安定剤は初期の銅粒子を包み、サイズゲインを防ぐと推測されている。

6. 潤滑剤。

米国特許第4450191号には、無電解銅めっきの7番目クラスに入るスタビライザー、すなわち、アンモニウムイオンが記載されている。

前記のクラスに対応するレート・コントローラーは、おおむね下記の量で使用される。

1. シアン化物に対しては、0~50mg/l、好ましくは、5~30mg/l、例えば、10mg/l；テトラシアノ鉄酸カリウム(Ⅰ)に対して、は、20~500mg/l 好ましくは、50~200mg/l 例えは、100mg/l(等価ベースで計算した他のテトラシアノ鉄酸塩(Ⅰ)の塩と共に)；

2. 2,2'-ビピリジル、ヒドロキシビリジンおよび他の化合物に対して、0~30mg/l、好ましくは5~20mg/l、例えば、10mg/l；

3. 有機硫黄含有化合物に対して、0~15mg/l、好ましくは、0.5~5mg/l、例えば、3mg/l；

4. 無機チオ化合物に対して、0~5mg/l、好ましくは、0.1~2mg/l、例えば、0.5または1mg/l；

5. 長鎖有機オキシ化合物に対して、0~100mg/l、好ましくは、2~50mg/l、例えば、20mg/l；

6. 阻剤に対して、 $0.1 \sim 20 \text{ mg/l}$ 、
好ましくは、 $0.5 \sim 10 \text{ mg/l}$ 、例えば、 2 mg/l 。

成分濃度の数値は、概略的な好ましい範囲のものが示されており、したがって、最適の量は、使用の正確な条件に基づくものであり、当業者により容易に決定される。特に、水酸基イオン、グリオキシル酸塩のソースおよびスタビライザーならびに／またはレートコントローラー（存在しているとき）の最適濃度は、それぞれ相互に依存し、さらに、めっき濃度に依存する。

グリコール酸は、最初から浴に存在しているもよい。それが最初から添加されないとしても、グリオキシル酸塩の反応産物として濃縮されるものであるが、浴の安定性に有効であることから、場合によっては、最初から添加されていることが好ましいときがある。所定時間内で得られた銅

前記方法は、温度 $20 \sim 85^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ で実施されるものであるが、最適条件は、使用される組成物により、その都度定まるものである。

組成物は、使用時、攪拌されることが好ましい。攪拌には、ワーク攪拌、溶液攪拌などがあり、エアバブル（気泡）を組成物に通して攪拌するエア攪拌は、組成物の安定性を増すという点から効果的である。

前記方法は、めっき膜厚さを所定のものにするため、時間を充分かけて行なわれる。この発明の方法は、例えば、プリント回路基板に適している。該基板を作るには、例えば、銅積層板を部分腐蝕するか、銅めっきにより基板上に回路を形成するなどのセミアデチブまたはアデチブ・プリント回路基板を作る。いずれの場合にも、無電解銅めっきは、少なくともプリント回路基板におけるスルーホールめっきを行なうものとして重要

めっきの厚さを減少させるという、わずかな効果よりもさる利点である。最初から存在している場合、グリオキシル酸は、 $0.1 \sim 50 \text{ g/l}$ 、好ましくは、 $1 \sim 20 \text{ g/l}$ 、代表的なものとして、 $5 \sim 10 \text{ g/l}$ の量で存在する。

この発明の第2の目的は、基体に無電解銅めっきを施す方法を提供することにある、この方法は、基体を下記の組成の組成物と接触させる方法からなるもので、該組成物は、銅イオンのソース、溶液中に銅イオンを維持させる有効量の錯化剤、ならびに、グリオキシル酸塩イオンのソースからなり、前記錯化剤は、銅-硫酸塩錯体よりもストロングな銅との錯体を形成することができるもので、錯体とグリオキシル酸塩との量は、錯化剤が酒石酸塩であり、これと銅とのモラーレシオが少なくとも6:1であることを条件としたとき、銅めっきが行なえるに十分な量のものである。また、スタビライザーおよび／あるいはレート・コントローラーを使用することもできる。

なものである。例えば、腐蝕の場合のプリント回路基板においては、無電解銅めっき膜の厚さは、 0.5 ミクロンのオーダーのものと、 2.5 ミクロンのオーダーのものがあり、また、セミアデチブ基板においては、 $2 \sim 10$ ミクロン、アデチブ基板においては、 $25 \sim 50$ ミクロンの無電解銅めっき膜の厚さとなる。この発明の方法は、厚さ 1 ミクロン以上または以下の膜厚の無電解銅めっきに有用である。

両面プリント回路基板や多層プリント回路基板（フレキシブルなものを含む）も本発明の方法によりめっきできる。

プリント回路基板の基板素材は、エポキシガラスが主に使用されているほか、フェノール、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド、ポリスルフォンなどが使用されている。

この発明は、さらに、プリント回路基板のほ

かに、プラスチック（ABS、ポリカーボネートなど）、セラミックス、ガラスなどの非導通基材のめっきにも適している。電磁妨害シールド（EMI）の生産にも、本発明が適用される。

一般的にいて、無電解銅めっきを行なうには、めっき操作に先立ち、基材を活性化することが好ましい。これは、基材の表面に貴金属、例えば、パラジウムなどの触媒金属を吸着させて行なう。

プリント回路基板を作るには、基板をクリーニングして、吸着しやすい状態にする。ついで、無電解銅めっきとクラッドとの間の良好な結合を行なうための銅クラッドをエッチングする（エッチングは、過硫酸塩または過酸化物をベースとするエッチング法などにより行なう）。ついで、塩酸溶液のような触媒をディップした溶液に基材を接触させる。この溶液には、塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩を含有させてもよい。そ

含まれる点を除き前記と同様である。この場合、無電解銅の受容性を基材表面に物理的に付与する工程および／または銅イオンを銅メタルに還元するための表面触媒化工程が行なわれる。または、アジチブまたはセミアジチブ法によるプリント回路基板の場合、該基板として活性化の前処理を行なったものも使用できる。

めっき操作中、銅イオン、グリオキシル酸塩イオンおよび水酸基イオンが消費される。したがって、この発明の第3の目的は、無電解銅めっき組成物の補充方法を提供することにある、この方法は、組成物の銅のソース、グリオキシル酸塩イオンのソースおよび水酸基イオンのソースを添加することからなる。レート・コントローラーおよびスタビライザーも浴に存在していれば、消費されることになるから、これらも必要に応じて交換される。

この発明の第4の目的は、この発明による組

して、つぎに、例えば、基材表面を塩化スズの水溶性酸性溶液におけるパラジウムのコロイド状態濁液に接触させて、基材表面を触媒性にし、ついで、例えば、弗化硼素酸または他の酸またはアルカリなどのアクセレータに基材を接触させる。この最後の工程において、スズを除去し、すくい入れを防ぐ。前記した各工程の後処理として、水洗いが行なわれる。

前記した方法は、一浴法処理のものであるが、この発明の方法は、従来の二浴法にも適用でき、この処理は、例えば、最初にスズ浴、ついでパラジウム浴が使用される。酸性溶液ではなく、アルカリ性溶液から貴金属をデポジットする浴も使用できる。しかし、この発明の方法は、自触媒であるから、少なくとも銅めっきに関しては、活性化（センシタイズ）は、必須ではない。

銅以外のクラッドのプラスチックに対しての方法も、エッチング剤に硫酸、塩酸などの酸が

成物ならびに方法によって銅めっきが施される基材を提供することにある。

（実施例）

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

下記組成の溶液800mlが調製された。

塩化銅(II)・二水酸基化合物（二水和物）
8.0g/l (3.0g/l Cu 0.047molar)

EDTP（テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン）20g/l (0.068molar)

NaOH 30g/l (0.75molar)

ジクロロ酢酸 12.5ml/l (0.15molar)

80℃まで加熱。

[注：水酸化ナトリウムとジクロロ酢酸との反応がNaOH濃度を 0.6molar にする。]

これは、当初、パラジウム触媒化パネルに銅をデポジットしない。しかしながら、水酸化ナトリウム 10g、ジクロロ酢酸 5ml を追加し、80℃の温度で 1時間待機すると、ごく薄い銅のデポジットが観察された。さらに進行すると、デポジットが厚く（濃く）なるようになった。3～4時間経過すると、ガラス容器の底に銅の微粒が観察された。

この遅れは、多分、ジクロロ酢酸の加水分解が予測よりも遅いことによるものである。

下記の実施例は、特にことわらない限り、水にグリオキシル酸溶液 (9.75molar) を入れて使用した例に関するものである。

れた組成物を生じる。NaOHの濃度は、銅のデポジションとカニッツァーロ反応により減少する。]

触媒化されたパネルは、10分間浸漬された。ガス放出に伴ない直ちにデポジションが開始された。銅の膜は、ダークなピンク色で、導電性であり、粘着性があり、孔の壁やエッジ部分を含めパネル全体に被着した。デポジット（膜）の厚さは、重量ゲインで計算して 2.94 ミクロンであった。ガラス容器の底部にも少しの銅がデポジットされた。

実施例 3

溶液の加熱温度を 50℃とした以外は、実施例 2と同じで、触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。デポジションとガス発生が 10秒以内に開始された。銅の膜は、ダークなピンク色で、粘着性があり、スルーホールがめっきされた。

実施例 2

下記組成の溶液 500ml が調製された。

塩化銅(II)・二水和物 3g/l
(0.047molar)

EDTP 20g/l (0.068molar)

NaOH 10g/l (0.25molar)

水溶性グリオキシル酸溶液 12.5ml/l
9.75molar (0.12molar)

70℃まで加熱。この溶液は、蒸発せず、蒸発カッポード外で加熱、調製できた。

[注：NaOH 0.25molarとグリオキシル酸 0.12molarの溶液がNaOH 0.13molar とグリオキシル酸ナトリウム 0.12molarの分析さ

デポジット（膜）の厚さは、3.92 ミクロンであった。ガラス容器の底部にも少しの銅がデポジットされた。

実施例 4

5ppmのシアン化物 (NaCN) が添加された以外、実施例 3と同じである。触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。ガラス容器の底部にも少しの銅がデポジットされたが、その量は、実施例 3よりも少なかった。皮膜は、パネル全体を覆い、色調は、実施例 3よりも明るく、膜厚は、3.3ミクロンであった。

実施例 5

下記組成の溶液 500ml が調製された。

銅 [塩化銅(II)・二水酸基化合物 (二水和物) として] 3g/l (0.047molar)

テトラ -ナトリウム EDTA 28g/l (0.067 molar)

NaOH 10g/l (0.25molar)

グリオキシル酸溶液 11ml/l (0.107molar)

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成で 0.143molar になった。]

溶液は、50℃に加熱され、触媒化されたガラスエポキシパネルは、30分間浸漬された。パネル全体が、粘着性のあるライトピンク色の銅の皮膜で覆われた。膜厚は、1.65 ミクロンで、ガラス容器の底には、銅は、デポジットしなかった。

れた。パネル全体が、粘着性のあるダークピンク色の銅の皮膜で覆われた。膜厚は、1.53 ミクロンで、ピーカーの底には、銅は、デポジットしなかった。

実施例 7

下記組成の溶液 500ml/l が調製された。

銅 [硫酸銅(II)・五水和物として] 5g/l (0.078molar)

EDTP 20g/l (0.068molar)

NaOH 20g/l (0.5molar)

グリオキシル酸溶液 16ml/l (0.156molar)

チオ硫酸ナトリウム 1g/l

実施例 6

下記組成の溶液 500ml/l が調製された。

銅 [硫酸銅(II)・五水和物として] 5g/l (0.078molar)

テトラ -ナトリウム EDTA (エチレンジアミンテトラ酢酸四ナトリウム) 40g/l (0.096molar)

NaOH 20g/l (0.5molar)

グリオキシル酸溶液 16ml/l (0.156molar)

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成で 0.344molar になった。]

溶液は、40℃に加熱され、触媒化(活性化)されたガラスエポキシパネルは、30分間浸漬された。無電解銅デポジションとガス放出が開始さ

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成で 0.13 molar になった。]

溶液は、40℃に加熱され、触媒化(活性化)されたガラスエポキシパネルは、30分間浸漬された。得られたパネル全体に平滑なダークピンクの膜厚 4.14 ミクロンの銅皮膜が被着されていた。ガラス容器の底部には、銅が全くデポジットしていなかった。

実施例 8

下記組成の溶液 500ml/l が調製された。

銅 [硫酸銅(II)・五水和物として] 2g/l (0.031molar)

グルコン酸ナトリウム 5g/l (0.023molar)

NaOH 10g/l (0.25 molar)

グリオキシル酸溶液 12ml/l (0.0195molar)

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成で 0.0605 molar になった。]

ダークブルーの溶液が薄い黄色の沈殿物と共に生成された。該溶液は、70℃に加熱され、触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。銅のデポジションが開始された。銅の皮膜は、ライトピンクで、パネル全体をカバーした。厚さは、1.73 ミクロンであった。このテストの終りには、ガラス容器の底部に若干の銅が付着した。

実施例 9

下記組成の溶液 500ml/l が調製された。

銅 [硫酸銅(II)・五水和物として] 2g/l
(0.031molar)

実施例 10

下記組成の溶液 500ml/l が調製された。

銅 [銅(II)硫酸塩ペンタ水和物として] 4g/l
(0.062molar)

EDTP 20g/l (0.068molar)

NaOH 20g/l (0.5molar)

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.0975molar)

加熱温度 50℃

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成で 0.4molar になった。]

触媒化されたガラスエポキシパネルは、10分間浸漬された。活発なガスの放出とともに銅の

硫酸カリウム・一水和物 10g/l
(0.054molar)

NaOH 10g/l (0.25.molar)

前記溶液は、60℃に加熱され、成分が与えられたオーダーで添加された。ブルーグリーンの不透明な溶液がグレイの沈殿物とともに形成された。さらに、硫酸塩カリウム・モノハイドレート 10g/l (0.054molar)が添加された。沈殿物は、ほとんど溶解しなかった。ついで、EDTP 18g/l [0.0616molar] が添加された。10分間以内に澄んだブルーの溶液が得られた。ついで、グリオキシル酸溶液 4ml/l [0.039molar] が添加された。触媒化されたガラスエポキシパネルが、30分間浸漬された。銅のデポジションが開始された。粘着性の銅の皮膜は、ライトピンクで、パネル全体をカバーした。厚さは、2.40 ミクロンであった。ガラス容器の底部には、銅が全く付着していなかった。

デポジションが開始された。銅の皮膜は、ダークピンクの粘着性のもので、厚さは、3.73 ミクロンであった。

実施例 11

2,2'-ビピリディル(bipyridyl) 10mg/lの添加以外、実施例2と同じに行なった。

触媒化されたパネルが30分間浸漬された。明るいピンク色の平滑な粘着性のデポジションが得られた。パネル全体がカバーされ、膜厚は、2.41 ミクロンであった。ガラス容器の底部には、若干の銅が付着したが、実施例2よりも少なかった。

実施例 12

2-メルカプトチアゾリン 1.5mg/lの添加以外、実施例2と同じに行なった。

触媒化されたパネルが30分間浸漬された。

暗いピンクブラウンの色の平滑なデポジットが得られた。パネル全体がカバーされ、膜厚は、3.65 ミクロンであった。ガラス容器の底部には、全く銅が付着しなかった。

実施例 13

下記組成の溶液500ml が調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)として〕 3g/l (0.047molar)

グルコン酸ナトリウム 22g/l (0.1molar)

NaOH 12g/l (0.3molar)

グリオキシル酸溶液 10.2ml/l (0.1molar)

加熱温度 50℃

透明なダークのブルーグリーンの溶液が形成された。触媒化されたパネルが30分間浸漬された。1分間以内で、デポジットが開始され、5分後には、全体の被覆が顕著になった。30分後では、1.04 ミクロンの平滑で、ダークピンクの粘着性の銅のデポジットが得られた。ガラス容器の底部には、全く銅は、デポジットされなかった。

実施例 15

下記組成の溶液500ml が調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)として〕 3g/l (0.047molar)

EDTP 29g/l (0.1molar)

NaOH 12g/l (0.3molar)

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の生成後、0.2molar になった。]

生成された溶液は、ダークブルーで、若干濁りがあった。しかし、テスト中、この濁り(クラウディ)は、増加しなかった。触媒化されたパネルが30分間浸漬された。銅付着は、1分間内でスタートした。5分後、パネル全体の被覆が顕著になった。30分後、1.63 ミクロンのライトピンクで平滑な粘着性の銅がデポジットされた。ガラス容器の底部には、若干の銅がデポジットされた。

実施例 14

実施例13と同じように行なわれたが、本例では、グルコン酸ナトリウムの代わりにソジウム・グルコヘプトネート・二水酸基化合物(グルコン酸ナトリウム・二水和物)28.4g/l(0.1molar)が使用された。

亜硫酸ナトリウム630mg/l (0.005molar)

グリオキシル酸溶液10ml/l(0.0975molar)

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸イオンの生成後0.2molar になった。]

溶液は、50℃に加熱され、触媒化されたパネルが、30分間浸漬された。ガスの放出とともに、直ちにデポジションが開始された。粘着性のあるピンク色の銅の皮膜の膜厚が5.94 ミクロンのものが得られ、ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 16

下記組成の溶液500ml が調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)として〕 3g/l (0.047molar)

EDTP 29g/l (0.1molar)

NaOH 12g/l (0.3molar)

亜硫酸ナトリウム 13.8g/l (0.11 molar)

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.15molar)

[注：溶液中のNaOHの濃度は、グリオキシル酸塩-塩亜硫酸塩付加化合物の生成により、0.3molarにとどまる。]

溶液は、70℃に加熱され、触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。ガスの放出とともに、直ちにデポジションが開始された。粘着性のある平滑なライトピンク色の銅の皮膜の膜厚が12ミクロンのものが得られた。このデポジットは、高いレートでめっきされたが、実施例15のものよりも高品質の外観が得られた。。

[注：NaOHの濃度は、グリオキシル酸塩の生成により、0.2molarになる。]

溶液は、50℃に加熱され、触媒化されたパネルが30分間浸漬された後では、該パネルは、ライトピンクの微粒化された銅デポジットで完全に被覆された。デポジットの厚さは、2.377ミクロンであった。

同時に触媒化された両面に銅クラッドのあるガラスエポキシパネルが30分間浸漬された。このパネルには、直径が0.8mm~2mmの範囲の異なる直径をもつスルーホール50個が穿孔されていて、無電解銅めっきが終了した後では、前記パネルのエッジとスルーホールの壁面にもれなく銅めっきが施されていることが明らかであった。そして、スルーホールを仔細に検査しても、ボイド(めっき失敗部分)を全く発見できなかった。銅クラッディングに対する無電解銅の付着は、接合テープによる剥離に充分耐えるものであった。

実施例 17

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅[硫酸銅(II)・五水和物(ペンタハイドライト)]

3g/l (0.047molar)

EDTP 15g/l (0.051molar)

NaOH 12g/l (0.3molar)

チオ硫酸塩ナトリウム 1mg/l

2,2'-ビピリジル(bipyridyl) 5mg/l

フルロニック(Pluronic)P-85(商標) 界面活性剤 1mg/l

グリオキシル酸 10ml/l (0.0975molar)

このように調整されためっき溶液は、安定であり、ガラス容器の底部には、銅が全く付着しなかった。

実施例 18

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅[塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)]
3g/l (0.047molar)ジエチレントリアミン五酢酸 39.3mg/l
(0.1molar)

NaOH 32g/l (0.8molar)

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1molar)

加熱温度 60℃

〔注：溶液中のNaOHの濃度は、ジエチレントリアミン五酢酸とグリオキシル酸との中和後、0.2molar となる。〕

触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のあるライトピンク色の銅の皮膜の膜厚が20ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 19

高分子量ポリオキシエチレン化合物 (Polyox凝固剤exユニオン・カーバイド) 20mg/lを追加した場合は、実施例18と同じに実験した。

触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。粘着性のあるライトピンク色の銅の皮膜の膜厚が1.0ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、銅が全くデポジットされなかった。

加熱温度 60℃

NaOHの濃度は、前記酸の中和後、0.2molar となった。触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。粘着性のある平滑なピンク色の銅の皮膜の膜厚が3.64ミクロンのもので、パネル全面が被覆された。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 22

10モラーのグリオキシル酸溶液500mlに10.27モラーの水酸化カリウム400mlを攪拌しながらゆっくり添加して中和させ、混合物を30℃以下の温度に保冷した。

得られた溶液を1リットルに希釈し、pH 3.9～4.0のグリオキシ酸カリウムとグリオキシル酸との混合物の5モラー溶液とした。この溶液は、この本実施例および実施例23～25にお

実施例 20

焼結されたガラス・ディスクを介して空気を溶液中に吹きこみ、空気攪拌を行なった以外、実施例18と同じに実験を行なった。粘着性のあるライトピンク色の銅の皮膜の膜厚が2.15ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、銅が全くデポジットされなかった。

実施例 21

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)〕
3g/l (0.047molar)

ニトリロ三酢酸 114g/l (0.6molar)

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1molar)

いては、“還元剤”と称する。

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)として〕
3g/l (0.047molar)；

EDTP 20g/l (0.068molar)；

KOH 15g/l (0.27 molar)

2,2'-ジピリディルアミン 3mg/l

還元剤 20ml/l

加熱温度 55℃

触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のあるピンク色の銅の皮膜の膜厚が2.3ミクロンのもの

のが得られた。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 23

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物(二水酸基化合物)として〕 3g/l (0.047molar);

EDTP 20g/l (0.068molar);

KOH 15g/l (0.27 molar)

ナトリウムジエチルジチオカルバメート・三水和物(トリハイドレート) 6mg/l

還元剤 20ml/l(実施例22から)

加熱温度 55℃

実施例23と同様に行なった。

30分後に、ダークピンクの粘着性の10.85ミクロンめっき膜が得られた。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 26

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物として〕 3g/l (0.047molar)

EDTP 20g/l (0.068molar)

KOH 15g/l (0.27 molar)

硫酸カリウム・一水和物 100g/l

チオ硫酸ナトリウム 1.5mg/l

触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のあるダークピンク色の銅の皮膜の膜厚が8.23ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 24

2-メルカプトピリジン6mg/lをナトリウムジエチルジチオカルバメートの代わりに使用したほかは、実施例23と同様に行なった。

30分後に、ダークピンクの粘着性の5.50ミクロンめっき膜が得られた。ガラス容器の底には、若干の銅がデポジットした。

実施例 25

アリルチオウレア10mg/lをナトリウムジエチルジチオカルバメートの代わりに使用したほかは、

グリオキシル酸ナトリウム・一水和物 11.4g/l (0.1molar)

加熱温度50℃

触媒化されたパネルは、30分間浸漬された。30分後に粘着性のあるダークピンク色の銅の皮膜の膜厚が8.37ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、銅が全くデポジットしなかった。

実施例 27(本例は、比較例である)

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔塩化銅(II)・二水和物として〕 3g/l (0.047molar)

ロシエル塩(亜硫酸ナトリウム・カリウム) 28.2g/l (0.1molar)

KaOH 12g/l (0.3molar)

グリオキシル酸溶液 10.2ml/l (0.1molar)

加熱温度 50℃、銅に対する酒石酸塩の比率は、
2.13 : 1である。

[注：グリオキシル酸塩形成後、NaOHは、
0.2molar になる。

最初に透明なブルーの溶液が調製された。

酸媒化されたパネルが30分間浸漬された。

開始時は、つぎはぎだらけのようなものであって、部分的に銅皮膜が付着したパネルが得られ、該パネルの他の部分は、銅(II)酸化物と思われるもので被覆されていた。これらの部分は、非導通性であった。溶液は、濁ってきて、オレンジがかった赤色の沈没物がガラス容器の底部に観察された。

溶液を混濁状にした。

酸媒化されたパネルが15分間浸漬された。めっきの開始とガスの放出とが観察された。赤い沈没物がガラス容器の底部に形成された。パネルの58.2平方センチの部分で平滑でピンクの色の銅皮膜により90%カバーされた。この皮膜の厚さは、2.4ミクロンと計算された。

実施例 29

この例では、ロシエル塩の濃度を168g/l (0.6molar)に増加し、銅(II)クロライド・ジハイドレートを銅イオンの源として使用したほかは、実施例28と同じに行なった。酒石酸塩と銅との比率は、12.6:1であった。透明な、混濁していない溶液が得られた。

酸媒化されたパネルが20分間浸漬された。1分間以内に、めっき反応が開始し、パネル全体

実施例 28

下記組成の溶液500mlが調製された。

銅〔硫酸銅(II)・五水和物として〕
3g/l (0.047molar)

ロシエル塩(酒石酸ナトリウム・カリウム)
84g/l (0.3molar)

NaOH 12g/l (0.3molar)

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1molar)

加熱温度 60℃ 銅に対する酒石酸塩の比率は、
6.3:1であった。

[注：グリオキシル酸塩形成後、NaOHは、
0.2molar にドロップした。]

に平滑で粘着性のあるピンク色の銅めっきが施された。膜厚は、2.7ミクロンであった。

実施例 30

下記組成の浴が調製された。

銅〔UNIDIQUE^(R) 820A銅濃度において〕
2g/l

KCl 60g/l

硫酸・二水和物 143g/l

KOH 82.125g/l (182.5g/l 45% KOH 溶液として)〔硫酸とグリオキシル酸のみを中和するため〕

グリオキシル酸 7.6g/l (57%溶液 10.1ml/lとして)

K₄EDTA(エチレンジアミン四酢酸)

47.8g/l

2-メルカプトチアソリン 0.5g/l

グリオキシル酸 7.4g/l

(50% 溶液 11mlとして)

45% KOH で調節された pH 12.7 ~ 13

(26℃で pHメーターで測定された)

適当に準備された ABS パネルが浴に浸漬され、温度 60℃ の温度で 10 分間にわたって浸漬された。浸漬の間、浴は空気脱泡され、安定した状態にみえた。良好な同デポジット、すなわち、25~40 ミクロインチ(1~1.6 ミクロン)の厚さのものが得られた。

代理人 秋元 輝 雄
外 1 名

7. 補正の内容

(1) 本願に係る発明の名称「ホルムアルデヒド無使用自己触媒的無電解銅めっき」を「ホルムアルデヒド無使用自触媒的無電解銅めっき」と訂正する。

(2) 明細書全文を別紙のとおり訂正する。

以 上

手 形 補 正 送 附

昭和 61 年 3 月 7 日

特許庁長官 殿

(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示

昭和 60 年 特 許 願 第 289106 号

2. 発明の名称

ホルムアルデヒド無使用自己触媒的無電解銅めっき

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

氏名(名称) オーエムアイ・インターナショナル・コーポレーション

4. 代 理 人

住 所 東京都港区南青山一丁目 1 番 1 号

〒107 電話 475-1501

氏 名 (6222) 弁理士 秋 元 輝 雄

住 所 同 所

氏 名 (1615) 弁理士 秋 元 不二

5. 補正命令の日付(自発)

(発送日) 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

発明の名称

明細書全文

訂 正 明 細 書

1. 発明の名称

ホルムアルデヒド無使用自触媒的
無電解銅めっき

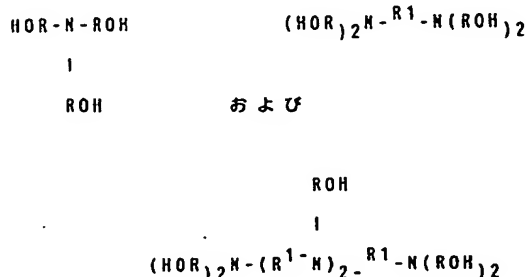
2. 特許請求の範囲

(1) 無電解銅めっき用組成物において、該組成物が銅イオン源、この銅イオンを溶液中に保持するのに有効な量で存在する錯化剤であって銅-酢酸塩錯体よりも強力な銅錯体を形成しうるような錯化剤、及びグリオキシル酸イオン源から成る組成物であって、該組成物から銅を析出せしめるのに充分な量の錯化剤とグリオキシル酸塩を含有し、かつこの錯化剤が酒石酸塩である場合には酒石酸塩と銅とのモル比が少なくとも 6 : 1 であるような組成物。

(2) 銅イオン源が組成物全体に相溶する可溶性銅塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 銅イオン源が銅濃度 0.5~40g/l (0.0078 ~ 0.63 モル) の範囲内で存在することを特徴とする請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 錯化剤が次の一般式



式中、R は炭素数 2~4 のアルキル基、
R¹ は低級アルキレン基、n は正の整数を

酸の加水分解性エステルまたは他の誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(9) グリオキシル酸イオン源が、利用できるグリオキシル酸塩として浴中に 0.01 ~ 1.5モルの量を提供できるような量で含まれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(10) 少なくとも一つの安定剤および/または速度調節剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(11) 基材または基体に無電解銅めっきを施す方法において、該基材または基体を以下の組成を有する組成物と接触させることを特徴とする無電解銅めっき方法：

銅イオン源、この銅イオンを溶液中に保持するのに有効な酸で存在する錯化剤であって銅-硫酸塩錯体よりも強力な銅錯体を形成しうるような錯化

示す。

にて示される化合物の一つであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 錯化剤がEDTPまたはEDTAであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

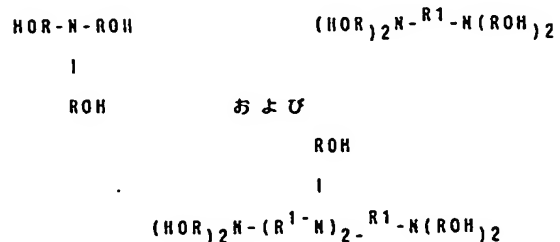
(6) 銅イオンと錯化剤濃度とのモル比が下限を 1:0.7 とし、上限を錯化剤の溶解限度以下または他の浴成分との相溶限度以下とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) 水酸基イオンが浴のpHを10.5以上に維持するような量で存在することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) グリオキシル酸イオン源が、グリオキシル酸それ自体、ジヒドロキシ酢酸、ジハロ酢酸、グリオキシル酸の重亜硫酸塩付加物、グリオキシル

酸、及びグリオキシル酸イオン源から成る組成物であって、該組成物から銅を析出せしめるのに十分な量の錯化剤とグリオキシル酸塩を含有し、かつこの錯化剤が酒石酸塩である場合には酒石酸塩と銅とのモル比が少なくとも6:1であるような組成物。

(12) 錯化剤が次の一般式



式中、R は炭素数 2~4 のアルキル基、
R¹ は低級アルキレン基、n は正の整数を示す

にて示される化合物の一つであることを特徴とする特許請求の範囲第1.1項記載の方法。

(13) めっき温度が20～85℃で行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

(14) めっき操作中、組成物を攪拌することを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

(15) 攪拌が空気攪拌であることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の方法。

(16) 基材または基体が無電解銅めっき操作の前に活性化前処理を受けることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

(17) 活性化処理が、触媒化金属を基材または基体の表面に吸着させる手段からなることを特徴とする特許請求の範囲第16項記載の方法。

どの非導電面に銅めっきを施す無電解めっきにおける還元剤として長期間使用されてきた。しかしながら、最近では、このホルムアルデヒドの使用につき関心が高まっている。すなわち、ホルムアルデヒドは毒性があり、揮発性で、発癌性物質であるからである。したがって、技術先進国においては、その使用は厳重に規制され、ますます規制が強化される機運にある。

ホルムアルデヒドは水酸基イオンと反応して水素化物イオンを生成し（ビー・ペラゴウ、ジェイ・ペリシエ共著、1976年9月刊行、「表面処理」184、41～45頁参照）、これが活性化された表面に吸着されてそこを触媒化するものと確信されている。銅（II）イオンのような還元性の種が存在しない場合、水素化物イオンは他の異なるホルムアルデヒド分子をメタノールに還元する。ホルムアルデヒドのこのような自己酸化／自己還元は、いわゆるカニッツァーロ反応としてよく知られている。しかし、適切な還元されうる種が存在すると、それは正式に還元される。このこの

(18) 銅または銅イオン種、グリオキシル酸イオン種および水酸基イオン種を組成物に添加して、成分が消費された無電解銅めっき組成物の再生の為に成分の補充を行う方法。

(19) 一つ又はそれ以上の速度調節剤および／または安定剤がさらに添加されることを特徴とする特許請求の範囲第18項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

この発明は、ホルムアルデヒドをプライマリな還元剤として使用しておらず、したがって、ホルムアルデヒドが存在しない浴による銅の無電解めっきに関するものである。

（従来の技術と問題点）

ホルムアルデヒドおよびそのポリマーは、プリント回路基板（PCBs）およびプラスチックな

ようにして銅イオンは金属銅に還元される。ホルムアルデヒドを還元剤として使用する銅の無電解めっきが自触媒的といわれている所以は、水素化物が生成されるからである。これは、すでに活性化され触媒化された表面に銅めっきを施すとき、単なるフラッシュよりも厚いめっき層が形成できることを意味する。この理由は、表面の触媒サイトがめっき層により覆われて不透明にされたとき、反応過程において水素化物イオンが生成するのでこの場合の還元反応の継続が保証されるからである。

ホルムアルデヒドの代替物として、種々のものが提案されている。米国特許第3607317号明細書には、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ジメチルヒダントインおよびグリオキサール（これらはホルムアルデヒドの先駆物質または誘導体）、ナトリウムおよびカリウムホウ水素化物などのホウ水素化物、ナトリウムトリメトキシホウ水素化物などの置換ホウ水素化物、及びイソプロピルアミンボランおよびモルホリンボランなどのボラ

ンの使用が開示されている。次亜燐酸ナトリウムおよび次亜燐酸カリウムなどの次亜燐酸塩もまた酸性無電解銅めっき溶液に使用されることが開示されている。

米国特許第 4171225号明細書にもホルムアルデヒドと、アミノカルボキシル酸、アミノスルホン酸またはアミノホスホン酸との錯体である還元剤が開示されている。

ホルムアルデヒド以外のもので、カニッツァーロ反応に耐えるアルデヒドが無電解銅めっきに使用されることが提案されているが、これらは、長鎖ポリマーの生成、同時に樹脂状物質の生成という結果を生ずるアルドール縮合を受けやすいという不利益がある。さらに、他のアルデヒドは、ホルムアルデヒドと同様に揮発性であり、本来疎水性で水に溶解しない。

ブッシュバヴァナムとシェノールは、著書「仕上げ工業」1977年10月号、36～43頁において、「無電解銅」という論文で、ホルムアルデヒドに加え、次亜燐酸塩、亜燐酸塩、次亜硫酸塩、亜硫

酸塩、スルホキシル酸塩、チオ亜硫酸塩、ヒドラジン、ヒドラゾ酸、アジド、蟻酸塩、酒石酸塩の使用が検討されている。

このようにホルムアルデヒドの代替物として種々提案されているが、いずれも商業的成功を取っていない。米国特許第 4279948号公報に開示の技術は、無電解銅めっき組成物に還元剤として次亜燐酸塩を使用することを提唱しながらも、銅に対しては、ホルムアルデヒドが今日のめっき技術における必須の選択であると述べてこの事実を認めている。このことは、ホルムアルデヒドの経済性によるものと考えられる。

次亜燐酸塩は、非ホルムアルデヒド還元剤としての代表的なものとなっているが、ある用途では非自燃媒になるので大きな不利益を被る。したがって、これらを使用した場合、銅の腐食をフラッシュめっき程度以上にすることが困難である。

グリオキシル酸（近代化学命名法においては、オキソエタン酸として知られている）は、アルカ

リ性無電解銅めっき組成物における極めて満足すべき還元剤として機能する。しかしながら、グリオキシル酸それ自体は、かなり長い間にわたって無電解銅めっき浴における有用性が認識されておらず、本発明により、初めてその有用性が実証されたものである。従来の技術もグリオキシル酸の使用については触れていない。電気めっき協会（エレクトロプレート・ソサエティ）の会報46、264(1959)において、ソベストレ（Saubestre）が“一価状態をこえて第二銅塩を還元できる”還元剤となりうる酒石酸の各種酸化物（すなわち、グリオキシル酸、蔞酸および蟻酸）に言及している。

しかしながら、彼は、これらを還元剤として使用した実験は、成功しなかったと述べている。

前記の著者ソベストレは、彼の実験の組成物の成分について紹介しておらず、銅（II）イオンと酒石酸との錯化合物がアルカリに安定であると述べているだけで、組成物が酸性またはアルカリ性のいずれかも明らかにしていない。したがって、ソベストレの実験が何故失敗したかを推測で

きないが、グリオキシル酸を使用する有用な無電解銅めっき組成物をどのようにして調製するかについては、一切開示していないことだけは事実である。彼が残した功績は、皮肉にも無電解銅めっき組成物に組入れるのに適当なものとして指摘された還元剤の使用可能性に関するその後の研究を誘めさせる結果に終わっている。

彼が教示したこととは反対に本発明は実験を重ねた結果、グリオキシル酸がアルカリ性無電解銅めっき組成物における還元剤として機能できることを実証したものである。そしてグリオキシル酸はアルカリ溶液においては、グリオキシル酸アニオンの形で存在し、溶解した苛性のガスとして存在しないから、ホルムアルデヒドの使用に伴う多くの安全、環境問題を避けることができ、さらに、還元剤としてのグリオキシル酸の挙動がホルムアルデヒドのそれと類似しており（このものもまたカニッツァーロ反応を受けるが、酸化・還元されて、蔞酸とグリコール酸を与える）、水系化合物を遊離するので、これによってグリオキシ

ル酸を自触媒的還元剤として使用することを可能とする。

(発明の内容)

本発明の第1の目的は、銅の無電解めっき用組成物を提供するものであり、該組成物は、銅イオン源と、溶液中に銅イオンを維持するのに十分な量の錯化剤であって銅-硫酸塩錯化合物よりも強力な銅錯化合物を形成できる錯化剤、およびグリオキシル酸イオン源からなり、該錯化剤およびグリオキシル酸塩の量は組成物から銅を析出せしめるのに十分な量で存在し、錯化剤が酒石酸塩である場合には酒石酸塩対銅のモル比が少なくとも6:1であるような組成物が提供される。

本明細書では、“グリオキシル酸”と“グリオキシル酸塩”の用語は、特に指示しない限り、互換性をもって使用されているものであり、これは、存在する種の正確な性質が組成物のpHに依存するからである。また、同様な配位が他の弱酸および弱塩基にも適用される。

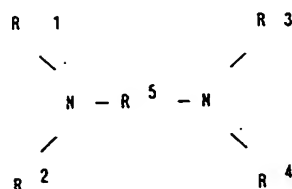
かくして、浴使用時、硫酸イオンが蓄積される傾向になるからである。

ホルムアルデヒド含有の無電解銅めっき組成物に使用される銅錯化剤のほとんど多くのものは、この発明の組成物に安定した状態で使用できる。

銅-水酸基および銅-水結合の形成は、銅(Ⅰ)酸化物を沈殿する結果となると考えられていることから、錯化剤は、溶液中における銅と水または水酸基イオンとの配位を阻止するものであると考えられている。したがって、本発明においては、このような理論に拘束されることを好まないが、前記錯化剤が溶液中における銅イオンの6つの配位結合点のすべて、または大多数(できれば最低5つ)を占拠するのが必要とされ、または少なくとも望ましいと推定される。錯化剤は下記構造式で示される化合物である：

銅源は可溶性銅塩であり、これは組成物全体に相溶するものである。銅塩化物と銅硫酸塩とが一般的にいて好ましいものであり、その理由は入手し易さにある。また、硝酸塩、他のハロゲン化物、または、酢酸塩などの有機塩も場合により好ましい。一般的にいて、浴に用いられる銅量は、0.5~40g/l (0.0078 ~ 0.63 モル)、好ましくは 2~10g/l (0.031 ~ 0.16 モル) の範囲であり、代表的な量は 3g/l (0.047 モル) である。

錯化剤は、浴中に安定した水溶性の銅錯体を形成することができるものであり、好ましくは高いpH値(例えばpHが12、またはそれ以上のもの)で高温度(例えば沸点温度まで)の条件下で前記錯体が形成できるものがよい。錯化剤の機能は、水溶性組成物から銅酸化物または銅水酸化物あるいは銅硫酸塩などの不溶性銅塩が析出されるのを防止することである。銅硫酸塩の析出を防ぐ効果は、グリオキシル酸が還元剤として作用するとき、それ自体酸化されて硫酸となることにあり、

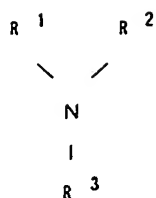


ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のそれぞれは、水素原子、カルボキシル基または一つまたは複数のカルボキシル基および/あるいはヒドロキシル基で置換された低級アルキル基を示し、

R^5 は、一つまたは複数の置換窒素原子で任意に中断された結合または低級アルキル鎖(例えば、炭素数1~4または6を持つもの)を示し、該窒素原子上における置換基は R^1 から R^4 として定義され、

かつ該化合物はカルボキシル基またはヒドロキシル基からなる基を全部で二種有している。

あるいはまた、前記錯化剤は下記構造式を持つものでもよい。



ここで、 R^1 は、水素原子またはカルボキシ低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル基を示し、 R^2 と R^3 のそれぞれは、カルボキシ低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル基を示し、各“低級アルキル”基は一般に炭素数1～4または6の炭素原子を有する。

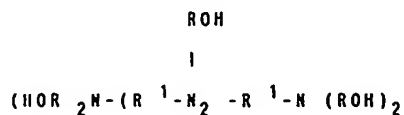
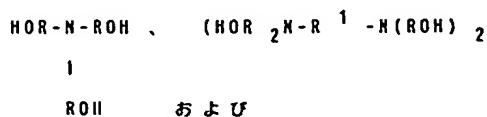
適当な錯化剤の例は下記のとおりである：

1. ヒドロキシ低級アルキル低級アルキレン（または低級アルキル）アミン、ジアミン、

4. ヒドロキシモノー、ジー、トリーまたはテトラーカルボキシル酸で、例えばグルコン酸塩およびグルコヘプトン酸塩などのカルボキシル基以外において炭素数1～6の炭素原子をもつもの。

錯化剤は、トータルな量が有効であることを条件として、単独または混合して使用することができる。

好ましい錯化剤は、下記一般式の一つに相当する：



トリアミンおよび他のポリアミンまたはイミンであって、例えば、テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン (EDTP) などのようにアルキルまたはアルキレン基が炭素数1～4または6であるもの；

2. 低級アルキルカルボキシル酸低級アルキレンアミン、ジアミン、トリアミンまたはポリアミンまたはイミンであって、例えば、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびジエチレントリアミン五酢酸などのような低級アルキルまたは低級アルキレン基が炭素数1～4または6であるもの；

3. 前記クラス1および2の化合物の酸性をもつ化合物、すなわち、ヒドロキシアルキルまたはアルキレンカルボキシル酸アミン、ジアミン、トリアミン、ポリアミンまたはイミン、例えば、N-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸；

上記式において、Rは、炭素数が2～4であるアルキル基、 R^1 は、低級アルキレン基（例えば、炭素数1～5）、nは正の整数（例えば1～6）である。

これらの錯化剤は、例えば、EDTP、ペンタヒドロキシプロピルジエチレントリアミン、トリヒドロキシプロピルアミン（トリプロパノールアミン）およびトリヒドロキシプロピル・ヒドロキシエチル・エチレンジアミンを含む。EDTPは、満足すべき速度でのめっきを可能にする点で特に好ましい。錯化剤としてEDTAを使用するめっきは、めっき速度は遅いが、品質が極めて良い。実際面において、好ましいものとされるものは、めっきされた製品の用途により定まるものである。

使用可能な他の錯化剤は、ポリオキシエチレンシクロヘキシルアミンおよびベンジルイミノ二酢酸が含まれ、前者には窒素原子に付着した少なくとも二つのポリオキシアルキレン基が存在し、全炭で25のポリオキシエチレン基を越えないポ

リオキシエチレン基が存在する：これらの化合物は、米国特許第 3645749号明細書に開示されている。

この発明において使用することができる他の錯化剤には、ニトリロ三酢酸、グリコール酸、イミノ二酢酸、ポリイミンおよびエタノールアミンが含まれるが、これらの内のあるものは、付与条件のもとでは、他のものほど有効に作用しない場合があることを理解されたい。前記したような各種の錯化剤により極めて満足すべき結果が得られるもので、この発明によれば、ロシエル塩によって得られるような酒石酸イオンの無い無電解銅めっき組成物を調製することも可能である事が理解されるであろう。

総体的に言えば、好結果が得られる組成物中に存在すべき錯化剤の量は、存在する銅の量と、錯化剤それ自身の性質に基づくものである。最も効果的な錯化剤は、キレート化剤であることが判明している。ペンタ -、ヘキサ -、およびヘプタ - デンテート・キレート化剤の最適量は、どち

が好ましい。これらイオンは、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物のような有効なアルカリによって付与される。浴における水酸基イオンの濃度は、水酸化ナトリウムが 2~60g/l (0.05 ~ 1.5モル)、好ましくは 5~20g/l (0.125 ~ 0.5モル)、例えば約 10g/l (0.25モル) である。水酸化カリウムも好ましく、その理由は、硫酸イオンが作業溶液中に形成されるが、硫酸カリウムが硫酸ナトリウムよりも可溶性であるからである。

アルデヒドを含むグリオキシル酸は水溶液中においてその水和物、ジヒドロキシ酢酸と平衡を保つものであるが、グリオキシル酸イオン源としてはグリオキシル酸それ自身を用いることができる。このような現象から、当業者であれば、グリオキシル酸源として二者択一的に、または追加的にジハロ酢酸、例えばジクロロ酢酸が使用されることが理解されるもので、これらは、水性媒体中でグリオキシル酸の水和物に加水分解される。

グリオキシル酸のその他のソースは、加水分解

らもモルで計算して組成物における銅濃度の約 1.5倍である。錯化剤濃度に対する銅イオンのモル比は、1:0.7 ~ 1:3 の範囲、または錯化剤の可溶性まで、または他の浴成分との相溶性の範囲内である。ピ - トリ - およびテトラ - デンテート・キレート剤は、通常、銅濃度に対し、より高いモル濃度が必要である。

前記したように、酒石酸塩が錯化剤として使用される場合、浴における酒石酸塩の最低レベルは、存在する銅の量による。その最低のモル濃度は、少なくとも銅のその6倍でなければならない。銅に対する酒石酸塩のモル濃度は、少なくとも 7:1, 8:1, 9:1 または 10:1 であることが好ましい。酒石酸塩と組成物との相溶性がなくなる限度までの、より高いモル比では、より均一な銅めっきが期待できるが、最低値で得られるめっき膜でも、目的如何によっては十分なものが得られる。

水酸基イオンは、pHを約 10.5 または 11 以上、好ましくは 12.5 ~ 13 に維持するよ存在させること

性エステルまたは他の酸誘導体の形である亜硫酸塩付加物である。亜硫酸塩付加物は、組成物に添加されか、または組成物中で形成される。

このものは、より高い温度および速いめっき速度での良好な皮膜形成を可能にするように見える。

亜硫酸塩付加物は、グリオキシル酸塩と亜硫酸塩、亜硫酸塩またはメタ亜硫酸塩のいずれからも作られる。グリオキシル酸源の如何にかかわらず、浴中のグリオキシル酸は 0.01 ~ 1.5 モル、好ましくは 0.05 ~ 0.5 モル、例えば約 0.1 モルの量で使用される。

必須ではないが、この発明の組成物の一つの好ましい成分は、少なくとも一種の速度調節剤および/または安定剤である。これらは、強力な銅(II)結体を形成する化合物であり、かくて、銅(II)酸化物の形成が抑制される。このような化合物の組み合わせは、極めて好ましいことが判明している。すなわち、銅は自腐蝕的であるから、溶液中に形成されるランダムな銅粒子は安定化さ

れなければ不確定な状態でめっきされるからである。無電解銅安定剤は、一定の銅表面におけるめっき速度をめっき時間が増加するにつれ低下させる。安定剤を使用する理由の一つには、これを使用しない場合、組成物が分解するに至る危険があることと、その存在がめっきされる基体上への析出を制限する事実による。仮に安定剤が存在しなければ、銅粒子または固体不純物などめっきタンクの底に沈むものまで、めっきされてしまう。さらに、溶液が塊状のタンクめっきにより分解するに至るまで、制御不可能な状態でのめっきが継続されるであろう。銅めっき液に対して微粒化および延性向上効果があり、めっき面の外観を向上し、検査をより仕易くさせるこの安定剤および／または速度調節剤は、ホルムアルデヒド無電解銅めっき組成物に使用されて有用であるとされたものと概ね同様のものである。

これらは、少なくとも6つに分類される。

1. シアン化物とシアン化物錯体、例えば、

5,000,000程度のポリアルキレンオキシド、例えばポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドなどである。このクラスの安定剤は初期の銅粒子を包込み粒子が肥大するのを防ぐものと推測されている；

6. 湿潤剤。

米国特許第 4450191号公報には、無電解銅めっきの7番目クラスに入る安定剤、すなわちアンモニウムイオンが記載されている。

前記のクラスに対応する速度調節剤は、おおむね下記の量で使用される。

1. シアニドイオンに対しては 0~50mg/l、

好ましくは 5~30mg/l、例えば10mg/l；テトラシアノ鉄酸カリウム(II)に対しては、20~500mg/l、好ましくは50~200mg/l、例えば100mg/l（等量基準で計算した他のテトラシアノ鉄酸塩(II)の量と共に）；

2. 2,2-ビピリジル、ヒドロキシビリジン

テトラシアノ鉄酸塩(II)（フェロシアン化物）；

2. 有機窒素含有化合物、例えば

2,2-ビピリディルス (bipyridyls)、

ヒドロキシビリジンおよび2,2'-ジ-ビリディルアミンならびに米国特許第 4301196号公報に記載の窒素含有化合物；

3. 硫黄が二価である有機硫黄含有化合物、例えば2-メルカプトビリジン、アリルチオウレア、2-メルカプトベンゾチアゾールおよび2-メルカプトチアゾリン；

4. 亜硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、およびポリ硫化合物を包含する無機チオ化合物、これらの化合物は、おおむね二価の硫黄を含む；

5. 米国特許第 3607317号公報に開示されているような長鎖有機オキシ型ポリマーであって、アルキレン基ごとに炭素数7までで、少なくとも分子量6000、好ましくは、分子量

および他の化合物に対しては、0~30mg/l、好ましくは 5~20mg/l、例えば10mg/l；

3. 有機硫黄含有化合物に対しては 0~15mg/l、好ましくは 0.5~5mg/l、例えば3mg/l；

4. 無機チオ化合物に対しては 0~5mg/l、好ましくは 0.1~2mg/l、例えば 0.5mg/l；

5. 長鎖有機オキシ化合物に対しては、0~100mg/l、好ましくは 2~50mg/l、例えば20mg/l；

6. 湿潤剤に対しては、0.1~20mg/l、好ましくは、0.5~10mg/l、例えば、2mg/l。

成分濃度の数値は、概略的な好ましい範囲のものが示されており、したがって最適の量は、使用の正確な条件に基づくものであり、当業者により容易に決定される。特に水酸基イオン、グリオキシル酸塩類および安定剤ならびに／または速度調節剤（存在しているとき）の最適濃度は、そ

れぞれ相互に依存性があり、さらに、めっき温度に依存する。

グリコール酸は、最初から浴に存在していてもよい。それが最初から添加されないとしても、グリオキシル酸塩の反応産物として濃縮されるものであるが、浴の安定性に有効であることから、場合によっては最初から添加されていることが好ましいときがある。この利益は所定時間内で得られる銅めっきの厚さを減少させるという、わずかな効果よりまさる利点である。最初から存在している場合、グリコール酸は、0.1~50g/l、好ましくは1~20g/l、代表的なものとして5~10g/lの量で存在する。

この発明の第2の目的は、基体に無電解銅めっきを施す方法を提供することにある。この方法は、基体を下記の組成の組成物と接触させる方法からなるもので、該組成物は、銅イオン源、溶液中に銅イオンを維持させるのに有効な錯化剤、ならびに、グリオキシル酸イオン源からなり、前記錯化剤は、銅-酢酸塩錯体よりも強力な銅との

錯体を形成することができるもので、錯化剤とグリオキシル酸塩の量は、錯化剤が酒石酸塩であり、これと銅とのモル比が少なくとも6:1であることを条件としたとき、銅めっきが行なえるに十分な量のものである。また、任意であるが好ましい成分として安定剤および/あるいは速度制御剤を使用することもできる。

前記方法は、温度20~85℃、好ましくは40~50℃で実施されるものであるが、最適条件は、使用される組成物により、その都度定まるものである。

組成物は使用時、攪拌されることが好ましい。

攪拌には、ワーク攪拌、溶液攪拌などがあり、エアバブルを組成物に通して攪拌するエア攪拌は、組成物の安定性を増すという点から効果的である。

前記方法は、めっき膜厚を所定のものにするため、時間を充分かけて行なわれる。この発明の方法は、例えば、プリント回路基板に適している。

該基板を作るには、例えば、銅積層板を部分

腐蝕するか、銅めっきにより基板上に回路を形成するなどのセミアデチブ(semi-additive)またはアデチブ(additive)法による。いずれの場合にも、無電解銅めっきは、少なくとも積層基板にけられた全ての穴をめっきするものとして重要なものである。例えば、腐蝕の場合のプリント回路基板においては、無電解銅めっき膜の厚さは、0.5ミクロンのオーダーのものと、2.5ミクロンのオーダーのものとがあり、また、セミアデチブ基板においては、2~10ミクロン、アデチブ基板においては、25~50ミクロンの無電解銅めっき膜の厚さとなる。この発明の方法は、厚さ1ミクロン以上または以下の膜厚の無電解銅めっきに有用である。

両面プリント回路基板や多層プリント回路基板(フレキシブルなものを含む)も本発明の方法によりめっきできる。

プリント回路基板の基板素材は、エポキシガラスが主に使用されているほか、フェノール樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミ

ド、ポリスルホンなどが使用されている。

この発明は、さらに、プリント回路基板のほかに、プラスチック(ABS、ポリカーボネートなど)、セラミックス、ガラスなどの非導電基材のめっきにも適している。電磁妨害シールド(EMI)の生産にも、本発明が適用される。

一般的にいうと、無電解銅めっきを行なうには、めっき操作に先立ち、基材を活性化することが好ましい。これは、基材の表面に貴金属、例えば、パラジウムなどの触媒金属を吸着させて行なう。

プリント回路基板を作るには、基板をクリーニングして、吸着しやすいように状態調節を行なう。ついで、無電解銅めっきとクラッドとの間の良好な結合を行なうために銅クラッドをエッチングする(エッチングは、過硫酸塩または過酸化物をベースとするエッチング法などにより行なう)。ついで、塩酸溶液のような触媒となる予備浸漬液中に基板を接触させる。この溶液には、塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩を含有させ

てもよい： つぎに、例えば基材表面を塩化スズの水溶性酸性溶液中のバラジウムのコロイド状態濁物に接触させて、基材表面を触媒化し、ついで、例えば亜硫酸系酸または他の硫酸またはアルカリなどの促進剤に基材を接触させる。この最後の工程においてスズを除去し、持ち込みを防ぐ。前記した各工程の後処理として水洗いが行なわれる。

前記した方法は、一段酸処理のものであるが、この発明の方法は、従来の二段処理にも適用でき、この処理は、例えば、最初にスズ浴、ついでバラジウム浴が使用される。酸性溶液ではなく、アルカリ性溶液から貴金属を析出する浴も使用できる。しかし、この発明の方法は、自触媒的であるから、少なくとも銅めっきに関しては、鋭敏化（センシタイズ）は必須ではない。

銅クラッド以外のプラスチックに対しての方法も、エッチング剤に硫酸、クロム酸などの酸が含まれる点を除き前記と同様である。この場合、無電解銅の受容性を基材表面に物理的に付与

する工程および／または銅イオンを銅メタルに還元するための表面触媒化工程が行なわれる。別法として、アジチブまたはセミアジチブ法によるプリント回路基板の場合、該基板として活性化前処理を行なったものも使用できる。

めっき操作中、銅イオン、グリオキシル酸イオンおよび水酸基イオンが消費される。したがって、この発明の第3の目的は、無電解銅めっき組成物の補充方法を提供することにある、この方法は、組成物の銅源、グリオキシル酸イオン源および水酸基イオン源を添加することからなる。めっき速度調節剤および安定剤も浴に存在していれば、消費されることになるから、これらも必要に応じ交換される。

この発明の第4の目的は、この発明による組成物ならびに方法によって銅めっきが施される基材を提供することにある。

(実施例)

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

下記組成の溶液800mlを調製した。

塩化銅(II)・二水和物

8.0g/l (3.0g/l Cu 0.047モル)；

EDTP 20g/l (0.068モル)；

NaOH 30g/l (0.75モル)；

ジクロロ酢酸 12.5ml (0.15モル)；

80℃まで加熱。

〔注：水酸化ナトリウムとジクロロ酢酸との反応によってNaOH濃度が0.6モルに減少した。〕

当初、バラジウム触媒化パネル上に銅は析出しなかった。しかしながら、水酸化ナトリウム

10g、ジクロロ酢酸5mlを追加し、80℃の温度で1時間待機すると、ごく薄い銅の析出が観察された。さらに進行すると、析出物が厚く濃くなるようになった。3～4時間経過すると、ガラス容器の底に銅の微粒が観察された。この遅れは、多分、ジクロロ酢酸の加水分解が予測よりも遅いことによるものである。

下記の実施例は、特に言及しない限り、グリオキシル酸水溶液(9.75モル)を使用した例に因するものである。

実施例 2

下記組成の溶液500mlが調製された。

塩化銅(II)・二水和物3g/l (0.047モル)；

EDTP 20g/l (0.068モル)；

NaOH 10g/l (0.25モル)；

9.75モル - グリオキシル酸水溶液 12.5ml/l
(0.12 モル) ;

70℃まで加熱。この溶液は発煙せず、ヒューム
カップボード外で加熱、調製できた。

[注: NaOH 0.25 モルとグリオキシル酸
0.12 モルの溶液から NaOH 0.13 モルとグリ
オキシル酸ナトリウム 0.12 モルの分析値を示す
組成物を生じた。その後、NaOHの濃度は銅の析
出とカニッツァーロ反応によりさらに減少した。]

一枚の触媒化パネルを10分間浸漬した。ガ
ス放出に伴ない直ちに析出が開始された。銅膜
は、暗いピンク色で、導電性であり、密着性があ
り、孔の壁やエッジ部分を含めパネル全体に被
着した。膜の厚さは、重量増加から計算して
2.94 ミクロンであった。ガラス容器の底部に
も少しの銅が析出された。

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

EDTA・四ナトリウム 28g/l (0.067モル) ;

NaOH 10g/l (0.25モル) ;

グリオキシル酸溶液 11ml/l (0.107モル) ;

[注: 溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の
生成で 0.143モルに減少した。]

溶液を、50℃に加熱し、触媒化されたエポキ
シガラスパネルを30分間浸漬した。パネル全体
が、密着性のある淡いピンク色の銅皮膜で覆われ
た。膜厚は 1.65 ミクロンで、ガラス容器の底
には、銅は析出しなかった。

実施例 3

溶液の加熱温度を50℃とした以外は、実施例
2と同じで、触媒化パネルを、30分間浸漬した。

析出とガス発生が10秒以内で開始された。
銅の膜は、暗色なピンク色で、粘着性があり、全
ての穴がめっきされていた。膜の厚さは、3.9
2 ミクロンであった。ガラス容器の底部にも少
しの銅が析出した。

実施例 4

5ppmのシアン化物(NaCN)を添加した以外、実
施例3と同じである。触媒化されたパネルを、
30分間浸漬した。ガラス容器の底部には僅かの
銅が析出したが、その量は、実施例3よりも少な
かった。皮膜はパネル全体を覆い、色調は実施
例3よりも明るく、膜厚は 3.3ミクロンであった。

実施例 5

実施例 6

下記組成の溶液500ml/lを調製した。

銅 5g/l [硫酸銅(II)・五水和物として]
(0.078モル) ;

EDTA・四ナトリウム 40g/l (0.096モル) ;

NaOH 20g/l (0.5モル) ;

グリオキシル酸溶液 16ml/l (0.156モル) ;

[注: 溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の
生成で 0.344モルに減少した。]

溶液を40℃に加熱し、触媒化(活性化)され
たエポキシガラスパネルを、30分間浸漬した。
無電解銅析出とガス放出が開始された。パネル全

体が密着性の暗いピンク色の銅皮膜で覆われた。

膜厚は 1.53 ミクロンで、ピーカーの底には、銅は析出しなかった。

実施例 7

下記組成の溶液 500ml/l を調製した。

銅 3g/l [硫酸銅 (II)・五水和物として]
(0.047モル) ;

EDTP 20g/l (0.068モル) ;

NaOH 20g/l (0.5モル) ;

グリオキシル酸溶液 16ml/l (0.12 モル) ;

チオ硫酸ナトリウム 1g/l ;

[注 : 溶液中の NaOH は、グリオキシル酸塩の

[注 : 溶液中の NaOH は、グリオキシル酸塩の
生成で 0.0605 モルに減少した。]

暗いブルーの溶液が薄い黄色の沈殿物と共に生成した。該溶液を 70℃ に加熱し、触媒化されたパネルを 30 分間浸漬した。銅の析出が開始された。銅皮膜は、淡いピンク色で、パネル全体を被覆した。厚さは 1.73 ミクロンであった。

このテストの終わりには、ガラス容器の底部に若干の銅が付着した。

実施例 9

下記組成の溶液 500ml を調製した。

銅 2g/l [硫酸銅 (II)・五水和物として]
(0.031モル) ;

硫酸カリウム・一水和物 10g/l
(0.054モル) ;

生成で 0.13 モルに減少した。]

溶液を 40℃ に加熱し、触媒化 (活性化) されたエポキシガラスパネルを 30 分間浸漬した。パネル全体に平滑な暗いピンク色の膜厚 4.14 ミクロンの銅皮膜が被着されていた。ガラス容器の底部には銅が全く析出していなかった。

実施例 8

下記組成の溶液 500ml/l を調製した。

銅 2g/l [硫酸銅 (II)・五水和物として]
(0.031モル) ;

グルコン酸ナトリウム 5g/l (0.023モル) ;

NaOH 10g/l (0.25.モル) ;

グリオキシル酸 12ml (0.0195 モル) ;

NaOH 10g/l (0.25 モル) ;

前記溶液を、60℃ に加熱した。各成分は記載された順序で添加された。ブルーグリーンで不透明な溶液が灰色の沈殿物とともに形成された。

さらに、硫酸カリウム・一水和物 10g/l (0.054モル) を添加した。沈殿物は、ほとんど溶解しなかった。ついで EDTP 18g/l [0.0616 モル) を添加した。10 分間以内に澄んだブルーの溶液が得られた。ついでグリオキシル酸溶液 4ml/l [0.039モル] を添加した。ついで触媒化された一枚のエポキシガラスパネルを、30 分間浸漬した。

銅の析出が開始された。密着性の銅皮膜は淡いピンク色で、パネル全体を被覆した。厚さは 2.40 ミクロンであった。ガラス容器の底部には銅が全く付着していなかった。

実施例 10

下記組成の溶液500ml を調製した。

銅 4g/l [銅(II)硫酸塩・五水和物] (0.062
モル) ;

EDTP 20g/l (0.068モル) ;

NaOH 20g/l (0.5モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.097モル5) ;

加熱温度 50℃。

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の
生成で 0.4モルに減少した。]

触媒化された一枚のエポキシガラスパネルを、
10分間浸漬した。活発なガスの放出とともに銅
の析出が開始された。銅の皮膜は、暗いピンク
色の密着性のもので、厚さは 3.73 ミクロンであ
った。

実施例 1.3

下記組成の溶液500ml を調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

グルコン酸ナトリウム 22g/l (0.1モル) ;

NaOH 12g/l (0.3モル) ;

グリオキシル酸溶液 10.2ml/l (0.1モル) ;

加熱温度 50℃。

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸塩の
生成後、0.2モルに減少した。]

生成した溶液は、暗いブルーで、若干濁りが

実施例 1.1

2,2'-ビピリディル(bipyridyl) 10mg/lの添
加以外、実施例2と同じに行なった。

触媒化されたパネルを30分間浸漬した。明
るいピンク色の平滑な密着性の析出物が得られた。

パネル全体が被覆され、膜厚は 2.41 ミクロン
であった。ガラス容器の底部には、若干の銅が
付着したが実施例2よりも少なかった。

実施例 1.2

2-メルカプトチアゾリン 1.5mg/lの添加以外、
実施例2と同じに行なった。

触媒化されたパネルを30分間浸漬した。
暗いピンクブラウン色の平滑な析出物が得られた。

パネル全体が被覆され、膜厚は 3.65 ミクロン
であった。ガラス容器の底部には全く銅が付着
しなかった。

あった。しかし、テスト中、この濁りは増加し
なかった。触媒化されたパネルを30分間浸漬し
た。銅の析出は1分以内に開始した。5分後、
パネル全体の被覆が顕著になった。30分後、1
.63 ミクロンの淡いピンク色で平滑な密着性の銅
が析出した。ガラス容器の底部には、若干の銅
が析出された。

実施例 1.4

実施例1.3と同じように行なわれたが、本例
では、グルコン酸ナトリウムの代りにグルコヘプ
トン酸ナトリウム・二水和物 28.4g/l (0.1モル) が
使用された。

透明な暗いブルー・グリーンの溶液が形成され
た。触媒化されたパネルを30分間浸漬した。

1分間以内に析出が開始され、5分後には、全体
の被覆が顕著になった。30分後では、1.04 ミ
クロンの平滑暗いピンク色の密着性の銅析出物が
得られた。ガラス容器の底部には、全く銅は析

出されなかった。

実施例 15

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

EDTP 29g/l (0.1モル) ;

NaOH 12g/l (0.3モル) ;

亜硫酸ナトリウム 630mg/l (0.005モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.097モル/l) ;

[注：溶液中のNaOHは、グリオキシル酸イオンの生成後 0.2モルに減少した。]

[注：溶液中のNaOHの濃度は、グリオキシル酸塩-亜硫酸塩付加物の生成により、0.3モルにとどまる。]

溶液を70℃に加熱し、触媒化されたパネルを30分間浸漬した。ガスの放出と共に、直ちに析出が開始された。密着性のある平滑な淡いピンク色の銅皮膜で膜厚が12ミクロンのものが得られた。この析出物ははやい速度でめっきされたが、実施例15のものよりも高品質の外観が得られた。

実施例 17

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅 3g/l [硫酸銅(II)・五水和物として]
(0.047) ;

EDTP 15g/l (0.051モル) ;

NaOH 12g/l (0.3モル) ;

溶液を50℃に加熱し、触媒化されたパネルを30分間浸漬した。ガスの放出とともに、直ちに析出が開始された。密着性のあるピンク色の銅皮膜が厚さ 5.94 ミクロンで得られ、ガラス容器の底には若干の銅が析出した。

実施例 16

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

EDTP 29g/l (0.1モル) ;

NaOH 12G/l (0.3モル) ;

亜硫酸ナトリウム 13.8g/l (0.11モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1モル) ;

チオ硫酸塩ナトリウム 1mg/l ;

2,2'-ビピリディル (bipyridyl) 5mg/l ;

「フルロニック(Pluronic)P-85」(商標名、湿潤剤) 1mg/l ;

グリオキシル酸 10ml/l (0.0975モル) ;

[注：NaOHの濃度は、グリオキシル酸塩の生成により、0.2モルになる。]

溶液を50℃に加熱し、触媒化されたパネルを30分間浸漬した後では、該パネルは淡いピンク色の微粒化された銅析出物で完全に被覆された。析出物の厚さは 2.377ミクロンであった。

両面に同時に触媒化された銅クラッドのあるエポキシガラスパネルを30分間浸漬した。このパネルには、直径が 0.8mm~2mm の範囲の異なる直径をもつ50個の穴が穿孔されていて、無電解

銅めっきが終了した後では、前記パネルのエッジとホールの壁面にもれなく銅めっきが施されていることが明らかであった。そして、ホールの壁面を仔細に検査してもボイド（めっき失敗部分）を全く発見できなかった。

銅クラッドに対する無電解銅の付着性は、接着テープによる剥離に充分耐えるものであった。

このように調製されためっき溶液は安定であり、ガラス容器の底部には、銅が全く付着しなかった。

実施例 18

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

ジエチレントリアミン・五酢酸 39.3mg/l
(0.1モル) ;

名：ユニオン・カーバイド社製) 20mg/lを追加したほかは実施例18と同じに実験した。

触媒化されたパネルを、30分間浸漬した。粘着性のある淡いピンク色の銅の皮膜の膜厚が1.0ミクロンで得られた。ガラス容器の底には、銅が全く析出されなかった。

実施例 20

焼結ガラスディスクを介して空気を溶液中に吹きこみ、空気攪拌を行なった以外、実施例18と同じに実験を行なった。密着性のある淡いピンク色の銅皮膜が膜厚さ2.15ミクロンで得られた。ガラス容器の底には、銅が全く析出しなかった。

実施例 21

次の組成物500mlを調製した。

NaOH 32g/l (0.8モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1モル) ;

加熱温度60℃。

[注：溶液中のNaOHの濃度は、ジエチレントリアミン五酢酸とグリオキシル酸との中和後、0.2モルとなる。]

触媒化されたパネルを、30分間浸漬した。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のある淡いピンク色の銅の皮膜で膜厚が20ミクロンのものが得られた。ガラス容器の底には、若干の銅が析出した。

実施例 19

高分子量ポリオキシエチレン化合物「Polyox Coagulant ex」(凝固剤、商標

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物] (0.047モル) ;

ニトリロ三酢酸 114g/l (0.6モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1モル) ;

加熱温度60℃。

NaOHの濃度は、前記酸の中和後、0.2モルに減少した。触媒化されたパネルを、30分間浸漬した。密着性のある平滑なピンク色の銅皮膜が膜厚3.64ミクロンで得られ、パネル全面が被覆された。ガラス容器の底には若干の銅が析出した。

実施例 22

10モルのグリオキシル酸溶液500mlに10.27モルの水酸化カリウム400mlを攪拌しながらゆっ

くり添加して中和させ、混合物を30℃以下の温度に保冷した。

得られた溶液を1リットルに希釈し、グリオキシル酸カリウムとグリオキシル酸との混合物からなる5モル溶液でPH 3.9～4.9の溶液を得た。この溶液は、本実施例および実施例23～25において、“還元剤”と称する。

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅3g/l [塩化銅(II)・二水和物] (0.047モル) ;

EDTP 20g/l (0.068モル) ;

KOH 15g/l (0.27モル) ;

2,2'-ジピリディルアミン 3mg/l ;

還元剤 20ml/l ;

還元剤 20ml/l (実施例22から) ;

加熱温度 55℃。

触媒化されたパネルを、30分間浸漬した。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のある暗いピンク色の銅皮膜が膜厚8.23ミクロンで得られた。ガラス容器の底には、若干の銅が析出した。

実施例 24

2-メルカプトピリジン6mg/lをナトリウムジエチルジチオカルバメートの代わりに使用したほかは、実施例23と同様に行なった。

30分後に、暗いピンクの粘着性の5.50ミクロンのめっき膜が得られた。ガラス容器の底には、若干の銅が析出した。

実施例 25

加熱温度 55℃。

触媒化されたパネルを、30分間浸漬した。10秒以内に反応が開始され、30分後に粘着性のあるピンク色の銅の皮膜の膜厚が2.3ミクロンで得られた。ガラス容器の底には、若干の銅が析出した。

実施例 23

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅3g/l [塩化銅(II)・二水和物として] (0.047モル) ;

EDTP 20g/l (0.068モル) ;

KOH 15g/l (0.27モル) ;

ナトリウムジエチルジチオカルバメート・三水和物6mg/l ;

アリルチオウレア10mg/lをナトリウムジエチルジチオカルバメートの代りに使用したほかは、実施例23と同様に行なった。

30分後に、暗いピンク色の粘着性の10.85ミクロンめっき膜が得られた。ガラス容器の底には若干の銅が析出した。

実施例 26

下記組成の溶液500mlを調製した。

銅3g/l [塩化銅(II)・二水和物として] (0.047モル) ;

EDTP 20g/l (0.068モル) ;

KOH 15g/l (0.27モル) ;

硫酸カリウム・水和物 100g/l

チオ硫酸ナトリウム 1.5g/l ;

グリオキシル酸ナトリウム・一水和物
11.4g/l (0.1モル) ;

加熱温度 50℃。

触媒化されたパネルを、30分間浸漬させた。
30分後に密着性のある暗いピンク色の銅皮膜が膜
厚 8.37 ミクロンで得られた。ガラス容器の底に
は銅が全く析出しなかった。

実施例 27 (本例は、比較例である)

下記組成の溶液 500ml を調製した。

銅 3g/l [塩化銅(II)・二水和物として]
(0.047モル) ;

赤色の沈殿物がガラス容器の底部に観察された。

実施例 28

下記組成の溶液 500ml を調製した。

銅 3g/l [硫酸銅(II)・五水和物として]
(0.047モル) ;

ロシエル塩(酒石酸ナトリウム・カリウム)
84g/l (0.3モル) ;

NaOH 12g/l (0.3モル) ;

グリオキシル酸溶液 10ml/l (0.1モル) ;

加熱温度 60℃。銅に対する酒石酸塩の比率は、
6.3:1であった。

[注: グリオキシル酸塩形成後、NaOHは

ロシエル塩(酒石酸ナトリウム・カリウム)
28.2g/l (0.1モル) ;

NaOH 12g/l (0.3モル) ;

グリオキシル酸溶液 10.2ml/l (0.1モル) ;

加熱温度 50℃、銅に対する酒石酸塩の比率は、
2.13 : 1であった。

[注: グリオキシル酸塩形成後、NaOHは、
0.2モルに減少した。]

最初に透明なブルーの溶液が生成した。触
媒化されたパネルを30分間浸漬した。めっき開始
時は、つぎはぎだらけのようなものであって、部
分的に銅皮膜が付着したパネルが得られ、該パネ
ルの他の部分は、銅(I)酸化物と思われるもので
被覆されていた。これらの部分は、非導電性で
あった。溶液は濁ってきて、オレンジがかった

0.2モルに減少した。]

溶液は濁っていた。触媒化されたパネルを15分
間浸漬した。めっきの開始とガスの放出とが観
察された。赤い沈殿物がガラス容器の底部に形
成された。パネルの58.2cm²の部分が平滑でピン
ク色の銅皮膜により90%被覆された。この皮
膜の厚さは、2.4ミクロンと計算された。

実施例 29

この例では、ロシエル塩の濃度を168g/l
(0.6モル)に増加し、塩化銅(II)・二水和物
を銅イオン源として使用したほかは、実施例 28
と同じに行なった。酒石酸塩と銅との比率は、
12.6:1であった。透明な、混濁していない溶液
が得られた。

触媒化されたパネルが20分間浸漬された。
1分間以内に、めっき反応が開始し、パネル全体
に平滑で密着性のあるピンク色の銅めっきが施さ

れた。膜厚は2.7ミクロンであった。

実施例 30

下記組成の浴を調製した。

銅 2g/l [UDIQUE 820A (商品名) 銅鹽縮物使用]
:

KCl 60g/l ;

硫酸・二水和物 143g/l ;

KOH 82.125g/l (182.5g/l 45% KOH 溶液
として) [硫酸とグリオキシル酸のみを中和
するため] ;

グリコール酸 7.6g/l (57%溶液 10.1ml/l とし
て) ;

K₄EDTA (エチレンジアミン・四酢酸)

47.8g/l ;

2-メルカプトチアソリン 0.5mg/l ;

グリオキシル酸 7.4g/l
(50% 溶液 11mlとして) ;

pH 12.7 ~ 13.45% (KOHで調節、26℃でpHメ
ーターで測定)

適当に準備されたABS パネルを浴に浸漬し、
温度60℃の温度で10分間にわたって浸漬した。浸
漬の間、浴を空気攪拌し、安定した状態にみえた。
良好な銅皮膜、すなわち25~40マイクロインチ
(1~1.6ミクロン)の厚さのものが得られた。

代理人 秋 元 輝 雄
外 1 名